

B8

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-226106

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

H01M 8/04

H01M 8/06

(21)Application number : 2000-041608

(71)Applicant : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND  
CO LTD  
ISHIKAWAJIMA SHIBAURA MACH CO  
LTD

(22)Date of filing : 18.02.2000

(72)Inventor : MIZUSAWA MINORU  
YAMANAKA YASUAKI  
TAKAHASHI HIROSHI  
MOTOMORI SHINGO  
IKEHARA SUKEMASA  
SEKIGUCHI SHIGEYUKI

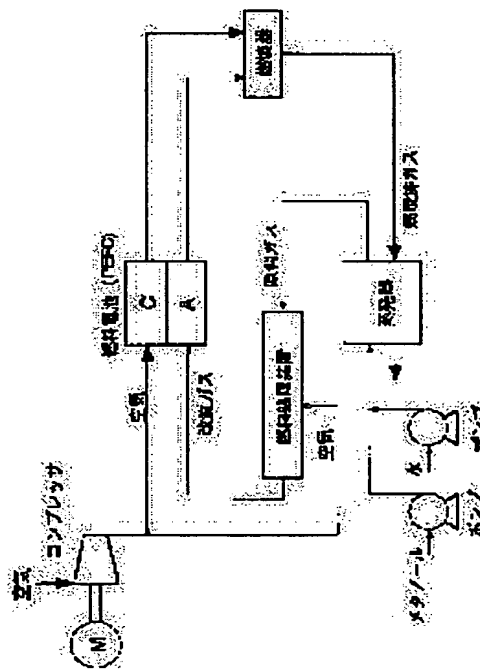
## (54) REFORMER FOR FUEL CELL AND ITS ACTIVATING METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a reformer capable of being activated in a short time and being miniaturized so as to be loaded on a vehicle such as an automobile, and to provide its activating method.

**SOLUTION:** The reformer is provided with a partial oxidation reformer 12, in which a combustion/reforming catalyst 11 for reforming a gaseous raw material to a reformed gas containing hydrogen with the heat generated by partially oxidizing of the gaseous raw material containing steam is filled, an upstream side air line 14 and a downstream side air line 6 for supplying air respectively to the upstream side and the downstream side of the partial oxidation reformer and a flow rate controller 18 for controlling flow rates of air in the upstream side air line 14 and the downstream side air line 6.

The flow rate of air in the upstream side air line 14 is controlled so that the upstream side temperature in the reformer does not exceed the heat resistance temperature (about 400° C) of the catalyst at the normal operation time and also the activating time. The downstream side air line 6 is (A) cut at the time of the normal operation and (B) opened only at the time of the activation and the flow rate of air is controlled until the downstream side temperature reaches a prescribed temperature (e.g. about 200° C).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226106

(P2001-226106A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 B 3/38		C 0 1 B 3/38	4 G 0 4 0
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	X 5 H 0 2 7
8/06		8/06	G

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-41608 (P2000-41608)

(22) 出願日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(71) 出願人 000198330

石川島芝浦機械株式会社

東京都渋谷区千駄ヶ谷5丁目32番7号

(72) 発明者 水澤 実

東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島

播磨重工業株式会社東京エンジニアリング

センター内

(74) 代理人 100097515

弁理士 堀田 実 (外1名)

最終頁に続く

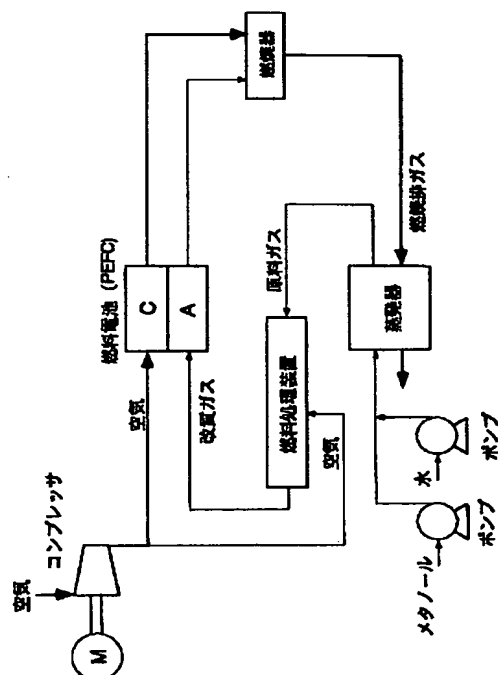
(54) 【発明の名称】 燃料電池用改質器とその起動方法

(57) 【要約】

【課題】 短時間で起動でき、かつ容易に自動車等の車両に搭載できるように小型化ができる改質器とその起動方法を提供する。

【解決手段】 水蒸気を含む原料ガスを部分酸化させその発熱で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質する燃焼・改質触媒11が充填された部分酸化改質器12と、部分酸化改質器の上流側と下流側に空気を供給する上流側空気ライン14及び下流側空気ライン16と、部分酸化改質器内の温度を検出して上流側空気ライン及び下流側空気ラインの空気流量を制御する流量制御器18とを備える。上流側空気ライン14の空気流量は、通常運転時及び起動時共、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度(約400℃)を超えないように制御する。また下流側空気ライン16は、(A)通常運転時には遮断し、

(B)起動時のみに開いて、その空気流量を改質器内の下流側温度が所定の温度(例えば約200℃)になるまで、下流側空気流量を制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水蒸気を含む原料ガスを部分酸化させその発熱で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質する燃焼・改質触媒(11)が充填された部分酸化改質器(12)と、該部分酸化改質器の上流側と下流側に空気を供給する上流側空気ライン(14)及び下流側空気ライン(16)と、部分酸化改質器内の温度を検出して上流側空気ライン(14)及び下流側空気ライン(16)の空気流量を制御する流量制御器(18)とを備え、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度を超えないように上流側空気ラインの空気流量を制御し、かつ改質器内の下流側温度が所定の温度範囲になるように下流側空気ラインの空気流量を制御する、ことを特徴とする燃料電池用改質器。

【請求項2】 前記上流側空気ライン(14)は、上流側に単一又は間隔を隔てて複数設けられ、それぞれ触媒の耐熱温度を超えないように空気流量が制御される、ことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用改質器。

【請求項3】 前記下流側空気ライン(16)は、下流側に単一又は間隔を隔てて複数設けられ、少なくとも最下流において改質器内のガス温度が所定の温度範囲になるように空気流量が制御される、ことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用改質器。

【請求項4】 水蒸気を含む原料ガスを部分酸化させその発熱で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質する燃焼・改質触媒(11)が充填された部分酸化改質器(12)と、該部分酸化改質器の上流側と下流側に空気を供給する上流側空気ライン(14)及び下流側空気ライン(16)と、部分酸化改質器内の温度を検出して上流側空気ライン(14)及び下流側空気ライン(16)の空気流量を制御する流量制御器(18)とを備え、上流側空気ラインの空気流量は、通常運転時及び起動時共、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度を超えないように制御し、かつ(A)通常運転時には下流側空気ライン(16)を遮断し、(B)起動時のみに、下流側空気ラインを開いてその空気流量を改質器内の下流側温度が所定の温度範囲になるように制御する、ことを特徴とする燃料電池用改質器の起動方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池に供給する燃料ガスを改質する燃料電池用改質器とその起動方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池自動車の研究開発が活発に行われており、特に、燃料電池としては作動温度が比較的低い(100℃前後)固体高分子型燃料電池(PEFC)が有力である。また燃料としては、補給が容易でインフラ整備の必要性が少ないメタノールが有力視されている。この場合、メタノールを水素に改質する改質器

が必須となる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】メタノールを改質する改質器としては、例えば「メタノール改質器」(特開昭63-50302号)が開示されている。この改質器は、中空円筒形の反応管の内部に改質触媒を充填し、外部から燃焼排ガスで加熱し、内部を流れる原料ガスを改質するものである。

【0004】しかし、特開昭63-50302号の「メタノール改質器」は、自動車用に搭載するには、(1)大型で重く、(2)起動に時間がかかり、(3)負荷変化への応答性が低く、(4)発生した水素含有ガス中のCO濃度が高く、燃料電池の電極を劣化させる、等の問題点があった。

【0005】また、高いメタノール転化率を維持しつつCOガスの生成を低くできる手段として、例えば、「水素含有ガスの製造方法」(特開平6-256001号、特開平6-279001号)が開示されている。この方法は、メタノール、酸素、水を加熱した触媒に接触させて反応させるものであり、燃料の一部を燃焼させる部分酸化を利用している。

【0006】しかし、特開平6-256001号及び特開平6-279001号の「水素含有ガスの製造方法」は、(5)触媒の予熱に時間がかかり、(6)CO濃度を従来のリン酸型燃料電池には適用可能な程度(約1%前後)まで下げることができるが、車載用に適した固体高分子型燃料電池(PEFC)に適用するには依然としてCO濃度が高い問題点があった。

【0007】更に、CO濃度が極めて低い水素含有ガスを生成することができる「燃料改質装置」(特開平8-157201号)が開示されている。この装置は、図4に示すように改質器2、選択酸化部4、部分酸化部6、及び制御装置8を備え、選択酸化部4で一酸化炭素のみを酸化し、部分酸化部6で残存の一酸化炭素を酸化することで、CO濃度が極めて低い(数ppm)水素含有ガスを生成し、PEFCへの適用を可能にしている。

【0008】しかし、特開平8-157201号の「燃料改質装置」は、改質器が特開昭63-50302号と同様の間接加熱型であるため、起動に時間がかかり、負荷変化への応答性が低い問題点があった。

【0009】すなわち、従来の改質器はコンパクト化しにくく、負荷応答性が低く、反応器の予熱・起動に時間がかかり車両搭載用の燃料電池用としては不十分である問題点があった。

【0010】本発明は上述した種々の問題点を解決するために創案されたものである。すなわち、本発明の目的は、短時間で起動でき、かつ容易に自動車等の車両に搭載できるように小型化ができる改質器とその起動方法を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、水蒸気を含む原料ガスを部分酸化させその発熱で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質する燃焼・改質触媒（11）が充填された部分酸化改質器（12）と、該部分酸化改質器の上流側と下流側に空気を供給する上流側空気ライン（14）及び下流側空気ライン（16）と、部分酸化改質器内の温度を検出して上流側空気ライン（14）及び下流側空気ライン（16）の空気流量を制御する流量制御器（18）とを備え、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度を超えないように上流側空気ラインの空気流量を制御し、かつ改質器内の下流側温度が所定の温度範囲になるように下流側空気ラインの空気流量を制御する、ことを特徴とする燃料電池用改質器が提供される。

【0012】また、本発明によれば、水蒸気を含む原料ガスを部分酸化させその発熱で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質する燃焼・改質触媒（11）が充填された部分酸化改質器（12）と、該部分酸化改質器の上流側と下流側に空気を供給する上流側空気ライン（14）及び下流側空気ライン（16）と、部分酸化改質器内の温度を検出して上流側空気ライン（14）及び下流側空気ライン（16）の空気流量を制御する流量制御器（18）とを備え、上流側空気ラインの空気流量は、通常運転時及び起動時共、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度を超えないように制御し、かつ（Ａ）通常運転時には下流側空気ライン（16）を遮断し、（Ｂ）起動時のみに、下流側空気ラインを開いてその空気流量を改質器内の下流側温度が所定の温度範囲になるように制御する、ことを特徴とする燃料電池用改質器の起動方法が提供される。

【0013】上記本発明の装置及び方法によれば、燃焼・改質触媒（11）が充填された部分酸化改質器（12）に空気ライン（14、16）から空気を供給するので、触媒の作用により水蒸気を含む原料ガスの一部が直ちに部分酸化し、その発熱で燃焼・改質触媒を直接加熱するので、間接加熱式のように大型の熱交換器が不要となり、短時間に加熱でき、燃料電池の急速な負荷変化に容易に追従できる。

【0014】また、上流側空気ライン（14）からの空気供給だけでは、上流側で酸素が消費されるため、部分酸化改質器の下流側に充填された触媒では水蒸気改質反応のみが起こる。そのため、特に触媒量が多い場合にその熱容量により下流側はなかなか昇温されない問題があったが、本発明の構成では、起動時に、下流側空気ラインから別個に空気を供給するので、下流側触媒内でも原料ガスの一部を部分酸化して発熱させることができるので、下流側の触媒を短時間に昇温できる。

【0015】更に、上流側空気ラインの空気流量を、通常運転時・起動時共、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度を超えないように制御し、かつ下流側空気ラインの空気流量を、起動時に改質器内の下流側温度が所定の

温度範囲になるように制御するので、触媒層全域で急速昇温でき、起動時間を早めることができる。また、これらの制御により触媒の加熱を防止して触媒寿命を延ばし、高温におけるＣＯの発生を抑制し、かつ下流側の燃料電池（ＰＥＦＣ）に適した温度まで下流側の触媒温度を早期に加熱して、燃料電池自体の起動も早めることができる。

【0016】本発明の好ましい実施形態によれば、前記上流側空気ライン（14）は、上流側に単一又は間隔を隔てて複数設けられ、それぞれ触媒の耐熱温度を超えないように空気流量が制御される。この構成により、触媒の耐熱温度を超えることなく、上流側の広い範囲で発熱して触媒温度を高め、その下流側において大量の原料ガスを改質ガスに改質することができる。また、触媒の加熱を防止するので触媒寿命が延び、かつ高温におけるＣＯの発生を抑制することができる。

【0017】前記下流側空気ライン（16）は、下流側に単一又は間隔を隔てて複数設けられ、少なくとも最下流において改質器内のガス温度が所定の温度範囲になるように空気流量が制御される。この構成により、下流側触媒内における発熱を穏やかに行うことができ、かつ改質器の下流側に位置する燃料電池（ＰＥＦＣ）に適した温度の改質ガスを最下流から供給することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。なお、各図において共通する部分には同一の符号を付して使用する。

【0019】図１は、本発明の燃料電池用改質器を備えた自動車用発電装置のシステム構成図である。この図に示すように、自動車用発電装置は、燃料電池用改質器を内蔵する燃料処理装置の他、固体高分子型燃料電池（ＰＥＦＣ）、コンプレッサ、蒸発器、メタノールと水用のポンプ、及び燃焼器からなる。蒸発器は、例えば間接式の熱交換器であり、ポンプで供給されたメタノール及び水を燃焼器からの燃焼排ガスで加熱して水蒸気を含む原料ガスを発生させる。

【0020】燃料処理装置は、発生した原料ガスとコンプレッサ（例えばリシオルムコンプレッサ）からの空気により、燃料電池用改質器で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質し、このガスをＣＯ選択除去装置に供給してＣＯ濃度を低減して燃料電池に供給する。燃料電池（ＰＥＦＣ）は、供給された改質ガスと空気により電気化学的に発電する。更に燃料電池の排ガス（改質ガスと空気）は、燃焼器に供給され、可燃成分が燃焼して高温の燃焼排ガスを発生し、上述した蒸発器に供給される。従って、この自動車用発電装置により、メタノールを燃料として電気自動車用の駆動用電動機に電気を供給することができる。

【0021】図２は、本発明の燃料電池用改質器の構成図である。この図に示すように、本発明の燃料電池用改

質器10は、部分酸化改質器12、上流側空気ライン14及び下流側空気ライン16、及び流量制御器18からなる。

【0022】部分酸化改質器12には、水蒸気を含む原料ガスを部分酸化させその発熱で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質する燃焼・改質触媒11が充填されている。原料ガスは、この例では、メタノールの蒸発ガスである。また、燃焼・改質触媒11には、銅-亜鉛系の改質触媒を用いるのがよい。

【0023】上流側空気ライン14及び下流側空気ライン16は、部分酸化改質器12の上流側と下流側に空気を供給し、流量制御器18は、部分酸化改質器12内の温度を検出して上流側空気ライン14及び下流側空気ライン16の空気流量を制御する。

【0024】すなわち、図1の実施形態において、上流側空気ライン14は、上流側に間隔を隔ててこの例では14a、14bの2カ所設けられ、それぞれ流量制御弁15a、15bを有し、その空気流量を無段階に制御できるようにになっている。また、下流側空気ライン16は、下流側にこの例では1カ所設けられ、流量制御弁16aにより、その空気流量を同様に無段階に制御できるようにになっている。上流側空気ライン14及び下流側空気ライン16からの空気は、例えば多数の穴を有するパイプ等から供給され、その位置の触媒内に均等に分散するようにするのがよい。また、この実施形態と相違し、上流側空気ライン14を1カ所又は3カ所以上にしてもよく、下流側空気ライン16を2カ所以上にしてもよい。

【0025】更に、空気ライン14a、14b及び16の下流側には、改質器内の温度を検出する温度センサ17a、17b、17c（例えば熱電対）が設けられ、空気導入による最高温度を検出するようにになっている。なお、温度センサ17a、17b、17cは、必ずしも改質器内に個々に挿入する必要はなく、例えば下流側のガス温度のみを検出し、それぞれの温度を予測制御してもよい。

【0026】流量制御器18は、温度センサ17a、17b、17cの検出温度に基づき、流量制御弁15a、15b、16aを調節し、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度（例えば400℃）を超えないように上流側空気ライン14（14a、14b）の空気流量を制御し、かつ改質器内の下流側温度が所定の温度（例えば約200℃）になるまで、下流側空気流量を制御する。

【0027】また、上述した装置を用いて、本発明の燃料電池用改質器の起動方法によれば、上流側空気ラインの空気流量は、通常運転時及び起動時共、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度を超えないように制御し、かつ（A）通常運転時には下流側空気ライン16を遮断し、（B）起動時のみに、下流側空気ライン16を開いてその空気流量を改質器内の下流側温度が所定の温度範

囲になるように制御する。

【0028】図3は、本発明による改質器内の温度分布を示す図である。この図において、横軸は部分酸化改質器12内の触媒層の全体を1とした相対距離、縦軸は触媒層内の温度である。また、図中の黒丸を結ぶ細線は、通常運転時における温度分布、白丸を結ぶ太線は起動時の温度分布である。

【0029】この図から明らかなように、本発明の装置及び方法では、上流側空気ライン14a、14bの空気流量を、通常運転時及び起動時共、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度（約400℃）を超えないように制御するので、通常運転時においても上流側空気ライン14aからの一次空気量が制御され、最高温度が約350℃に留まっている。更に、そのままでは通常運転時においても破線に示すように温度が低下し、触媒が有効に機能しないので、上流側空気ライン14bから二次空気を供給し、再度部分酸化により約300℃まで温度上昇させている。なお、通常運転時には、下流側空気ライン16からの起動用空気は供給しないので、その後、触媒内の温度は放熱及び改質反応（吸熱反応）により低下し、約250℃で排出され、熱交換器等で温度調整して燃料電池に供給される。

【0030】また、起動時にも、上流側空気ライン14a、14bからの一次空気と二次空気は同様に制御されるが、触媒層自体が冷えているため、図示のように上流側における温度分布も低く、そのままでは、破線に示すように、下流側の温度が低くなりすぎる。そのため、本発明では、下流側空気ライン16を開いてその下流側でも部分酸化を起こさせて、所定の温度範囲（この例では約100℃）まで昇温している。

【0031】上述したように本発明の装置及び方法によれば、燃焼・改質触媒11が充填された部分酸化改質器12に空気ライン14、16から空気を供給するので、触媒の作用により水蒸気を含む原料ガスの一部が直ちに部分酸化し、その発熱で燃焼・改質触媒を直接加熱するので、間接加熱式のように大型の熱交換器が不要となり、短時間に加熱でき、燃料電池の急速な負荷変化に容易に追従できる。

【0032】また、上流側空気ライン14からの空気供給だけでは、上流側で酸素が消費されるため、部分酸化改質器の下流側に充填された触媒では水蒸気改質反応のみが起こり下流側はなかなか昇温されないが、本発明の構成では、起動時に、下流側空気ライン16から別個に空気を供給するので、下流側触媒内でも原料ガスの一部を部分酸化して発熱させることができるので、下流側の触媒を短時間に昇温できる。

【0033】更に、上流側空気ライン14の空気流量を、通常運転時・起動時共、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度を超えないように制御し、かつ下流側空気ライン16の空気流量を、起動時に改質器内の下流側温

度が所定の温度範囲になるように制御するので、触媒層全域で急速昇温でき、起動時間を早めることができる。また、これらの制御により触媒の加熱を防止して触媒寿命を延ばし、高温におけるCOの発生を抑制し、かつ下流側の燃料電池（PEFC）に適した温度まで下流側の触媒温度を早期に加熱して、燃料電池自体の起動も早めることができる。

【0034】なお、本発明は上述した実施形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々に変更できることは勿論である。

【0035】

【発明の効果】上述したように、本発明の燃料電池用改質器とその起動方法は、短時間で起動でき、かつ容易に自動車等の車両に搭載できるように小型化ができる、等の優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池用改質器を備えた自動車用発電装置のシステム構成図である。

【図2】本発明の燃料電池用改質器の構成図である。

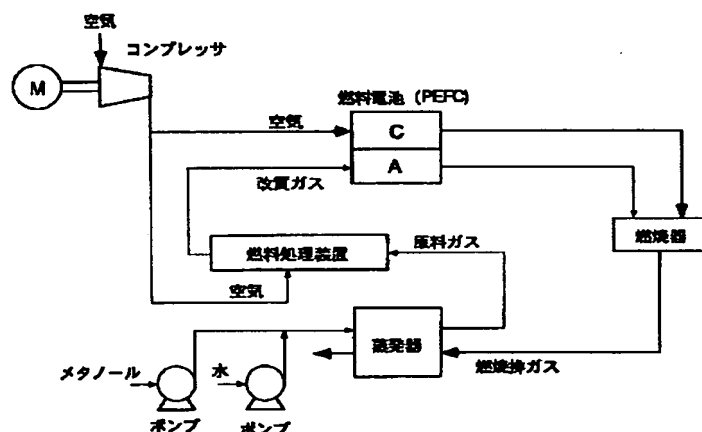
【図3】本発明による改質器内の温度分布を示す図である。

【図4】従来の燃料電池用燃料処理装置の構成図である。

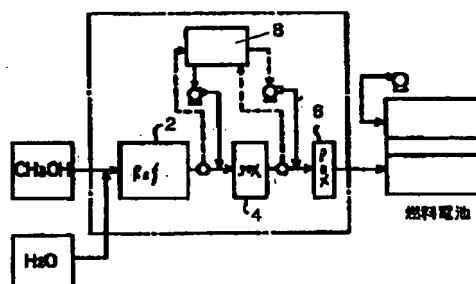
【符号の説明】

10 2 改質器、4 選択酸化部、6 部分酸化部、8 制御装置、10 燃料電池用改質器、11 燃焼・改質触媒、12 部分酸化改質器、14, 14a, 14b 上流側空気ライン、15a, 15b 流量制御弁、16 下流側空気ライン、16a 流量制御弁、17a, 17b, 17c 温度センサ、18 流量制御器

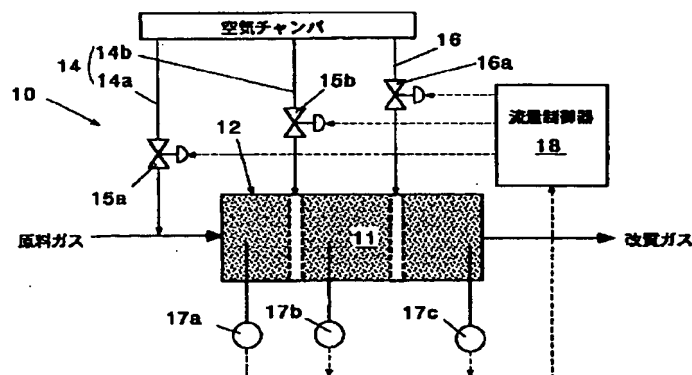
【図1】



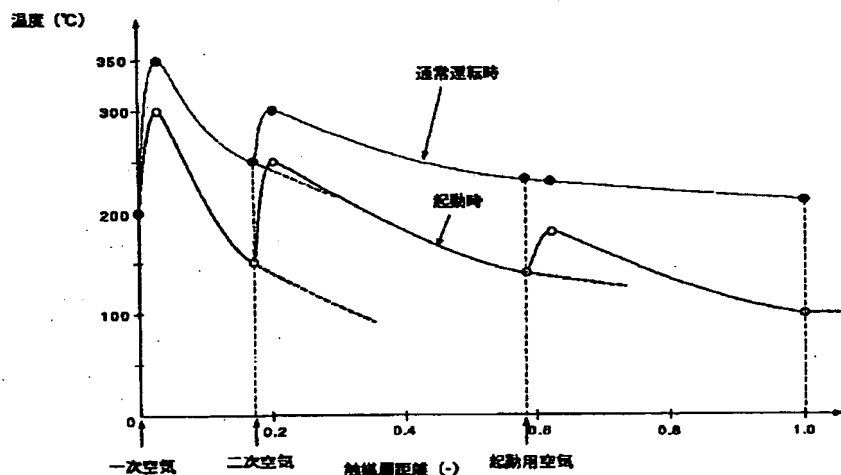
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山中 康朗

東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社東京エンジニアリング  
センター内

(72)発明者 高橋 浩

長野県松本市石芝1丁目1番1号 石川島  
芝浦機械株式会社松本工場内

(72)発明者 元森 信吾

長野県松本市石芝1丁目1番1号 石川島  
芝浦機械株式会社松本工場内

(72)発明者 池原 祐壮

長野県松本市石芝1丁目1番1号 石川島  
芝浦機械株式会社松本工場内

(72)発明者 関口 重幸

長野県松本市石芝1丁目1番1号 石川島  
芝浦機械株式会社松本工場内

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA06 EB12 EB23 EB43  
5H027 AA06 BA01 BA09 BA10 KK44  
MM12